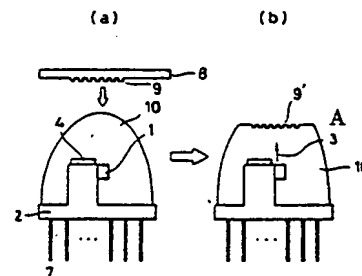


## (54) SEMICONDUCTOR LASER DEVICE AND MANUFACTURING THEREOF

(11) 3-8385 (A) (43) 16.1.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-142189 (22) 6.6.1989  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) HIDEYUKI NAKANISHI(2)  
 (51) Int. Cl. H01S3/18

**PURPOSE:** To simplify assembling the mounting work and irradiate layer with high accuracy by resin-encapsulating a semiconductor laser element fixed with a fixing base together with an optical detector, and installing a diffraction grating for radiation laser light to the top.

**CONSTITUTION:** A semiconductor element 1 is fastened with a fixing base 2 where a photodetector 4 is mounted. When resin 10 is sealed after interconnection, an uneven pattern 9 which diffracts laser light 3 in a required direction is formed on a mold 8. A grating pattern 9' is transferred to the resin 10 by compressing the mold 8, responding with an optical path, which competes the process. This construction makes it possible to minimize the number of components, simplify an assembling process and obtain a high accuracy laser light irradiation device.



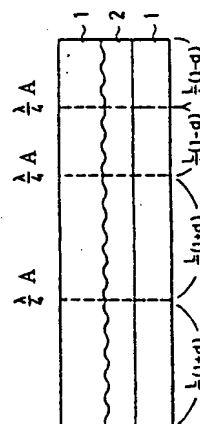
7: electrode. A: diffraction grating

## (54) COUPLING DISTRIBUTED-FEEDBACK TYPE SEMICONDUCTOR LASER

(11) 3-8386 (A) (43) 16.1.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-143677 (22) 5.6.1989  
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> (72) AKIRA SUGIMURA(1)  
 (51) Int. Cl. H01S3/18

**PURPOSE:** To obtain a coupling distributed-feedback type semiconductor laser which does not produce any made instability frequently by providing a phase shift section at three locations and deciding the length of each shift section for a specified value where the amount of shift is  $\lambda/4$  and four-divided, stating with the ends.

**CONSTITUTION:** An activated layer 2 is installed between two clad layers 1. The amount of shift in a phase shift section at three locations is  $\lambda/4$  in all cases. The length of the four divided sections are specified as  $L(1+d)/4$ ,  $L(1+d)/4$ ,  $L(1-d)/4$ ,  $L(1-d)/4$ . The term  $\lambda$  stands for laser wavelength while  $L$  stands for a total length of semiconductor laser.  $0.25 < d$  in particular is selected for the value in case of  $-1 < d < 1$ . This construction makes it possible to prevent the scattering of characteristics whenever the laser is changed since oscillation occurs when the difference between an oscillation frequency and Bragg frequency is  $\delta=0$ . Furthermore, the deviation  $\Delta\alpha$  of a threshold gain  $\alpha$  with the next mode is increased, thereby providing a coupling distributed-feedback type laser having a narrow spectrum and equalizing the amount of three phase shift in all cases. It is, therefore, possible to facilitate the manufacturing process.



A: phase shift

## (54) MANUFACTURE OF SUBSTRATE FOR PRECISE FINE WIRE CIRCUIT

(11) 3-8388 (A) (43) 16.1.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-143464 (22) 6.6.1989  
 (71) POLYPLASTICS CO (72) KOJI SUZUKI(1)  
 (51) Int. Cl. H05K1/03, C08L3/00, C08L7/02, C08L67/00

**PURPOSE:** To form a sophisticated fine wire circuit by metal-coating a substrate which forms a composite containing an inorganic filler capable of forming an anisotropic melting phase in liquid crystal polyester in a vacuum tank, keeping a temperature of 60°C or over on the surface of said substrate, and selectively etching the surface of said substrate.

**CONSTITUTION:** An inorganic filler is a fine particle selected from a group II element, its oxides, sulfate, and the like or Al, Si and groups of its oxides. The average grain size is 0.01 to 100  $\mu\text{m}$ . The particles are 5 to 80% blended in terms of the total weight of the composite. It is also acceptable that fiber whose average grain size is 1 to 30  $\mu\text{m}$  and whose length is 5  $\mu\text{m}$  to 1mm, is blended at a rate of 1 to 60%. Moreover, a combined use of fine particle-like of fiber-like inorganic substances is also acceptable and they may be blended at a rate of 85% or below. The fiber adopted is a glass fiber or the like. It is formed on a substrate by an injection process or a similar process. Then, a metal material is laminated thereon and etched with a resist mask, thereby producing a semiconductor pattern. This construction makes it possible to form a precise and fine-sized circuit without high temperature peeling off and keep it submerged in solder as well.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-8388

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 05 K 1/03  
C 08 L 3/00  
7/02  
67/00  
H 05 K 1/03

識別記号

D  
K J Q  
K K F

庁内整理番号

6835-5E  
6770-4 J  
6770-4 J  
F 6835-5E

⑬ 公開 平成3年(1991)1月16日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全9頁)

⑭ 発明の名称 精密細線回路用基板の製造方法

⑯ 特 願 平1-143464

⑰ 出 願 平1(1989)6月6日

⑱ 発 明 者 鈴木 好 治 静岡県庵原郡富士川町中野台1-3-2  
⑱ 発 明 者 明 田 智 行 静岡県富士市宮島885-11  
⑲ 出 願 人 ポリプラスチックス株 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号  
式会社  
⑳ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

精密細線回路用基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 異方性熔融相を形成しうる熔融加工性ポリエステル(液晶性ポリエステル)に無機充填材を含有せしめてなる液晶性ポリエステル樹脂組成物を用いて成形してなる基板を、真空槽内で基板の表面温度が60℃以上となるよう加熱しながらスパッタリング、イオンプレーティング又は真空蒸着の何れかの方法により表面金属被覆処理することを特徴とするサブトラクティブ法により精密細線回路形成可能な基板の製造方法。
- 2 無機充填材が周期律表Ⅱ族元素及びその酸化物、硫酸塩、リン酸塩、珪酸塩、炭酸塩、又はアルミニウム、珪素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスの元素及びその酸化物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の微粉状無機充填材であり、その配合量が組成物全重

量に対して5~80重量%である請求項1記載の基板の製造方法。

- 3 微粉状無機充填材が平均粒径0.01~100 $\mu$ mの範囲にある請求項2記載の基板の製造方法。
- 4 無機充填材が直径1~30 $\mu$ m、長さ5 $\mu$ m~1mmの範囲にある繊維状無機物であり、その配合量が組成物全重量に対して1~60重量%である請求項1記載の基板の製造方法。
- 5 無機充填材が周期律表Ⅱ族元素及びその酸化物、硫酸塩、リン酸塩、珪酸塩、炭酸塩、又はアルミニウム、珪素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスの元素及びその酸化物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の微粉状無機充填材と繊維状無機物とを併用したものであり、これらの総配合量が組成物全重量に対して85重量%以下である請求項1記載の基板の製造方法。
- 6 繊維状無機物がガラス繊維、ミルドガラスファイバー又はチタン酸カリウム繊維である請求項4又は5記載の基板の製造方法。

- 7 基板が射出成形、押出成形及び圧縮成形のうちから選ばれる成形加工手段により成形されたものである請求項1記載の基板の製造方法。
  - 8 基板がピングリッドアレイ(PGA)用又は成形プリント配線用基板である請求項1記載の基板の製造方法。
  - 9 基板が立体形状、フィルム状又はシート状である請求項1記載の基板の製造方法。
  - 10 請求項1~9の何れかの製造方法により得られたサブトラクティブ法により精密細線回路形成可能な基板。
3. 発明の詳細な説明  
〔産業上の利用分野〕

本発明は、異方性熔融相を形成し得る熔融加工性ポリエステル(以後単に「液晶性ポリエステル」と略す)樹脂組成物を用いて成形してなるサブトラクティブ法による精密細線回路が形成可能な基板の表面金属被覆処理法とその処理法により得られる基板に関する。

のままで真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の2次加工ができない。

そこで、従来一般の樹脂に用いられている様な薬品による表面粗面化処理を前処理として行うことが考えられるが、表面は化学的には極めて不活性で親和性のある適切な溶剤がなく、表面の配向層を取り除き表面を粗面化することができない。そこで液晶性ポリエステル樹脂の強い配向性を弱めるための無機フィラーや易溶性添加剤を加えて、強酸や強アルカリ溶液により表面を粗化することが考えられる。然しながら、この方法でエッチングした基板の全表面に金属被覆を無電解メッキ等により形成せしめても、高い密着力を得ようとすれば、表面粗度を上げていく必要があり、この場合は全面的に金属被覆された基板表面の凹凸のために、回路パターン形成のためのレジストインキの輪郭部がボケたり、インキの未着部ができ、又パターンの形成されるドライフィルムによるパターン貼付け法においてはフィルムの基板に対する密着

更に詳しくは、サブトラクティブ法による精密細線回路形成用基板として耐熱性、成形加工性に優れた液晶性ポリエステル樹脂組成物を用いて成形した基板に、効率よく表面金属被覆処理する方法とその方法により作成された基板に関する。

#### 〔従来の技術とその課題〕

液晶性ポリエステルは、一般に知られている熱可塑性ポリエステル、例えばポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートと異なり、剛直な高分子よりなり、熔融状態でも分子鎖は折れ曲がり難く棒状を保っているため、熔融時に分子の絡み合いが少なく、僅かな剪断応力を受けるだけで一方向に配向し、液状でも結晶性を示すいわゆる液晶性を示す。

斯かる液晶性ポリエステルは一般に行われていた射出成形加工法を適用することができ、成形加工性、耐熱性、寸法安定性等に優れる利点を有するが、成形された基板の表面は強い配向のため表面部は剝離し毛羽立ちを生じ易く、そ

性に劣る。更に粗度の大きな面への金属被覆は膜厚が均一にならず、サブトラクティブ法では精密細線回路を形成することは困難である。

また、配向性だけを改良した基板に直接真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等により金属皮膜を形成した場合は、平滑な表面は得られても皮膜の密着力は高くなく、実用に供し得なかった。特に、一般の熱可塑性樹脂では真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングを行う際の真空中での素材からの発生ガスが多く、良好な性能を持った金属皮膜を樹脂の上に強固に密着させることが出来なかった。液晶性ポリエステルはこのような発生ガスの問題は少ないが、そのままで前記理由により良好な密着力を持った金属膜の形成ができない。また、例えば酸又はアルカリ易溶性無機フィラーを添加して酸又はアルカリでエッチングした後、常法で無電解メッキして全面金属被覆処理した基板上にサブトラクティブ法で精密細線回路を形成しようとしても、従来の回路はline幅

0.30mm、Space幅0.30mmが限界であり、しかも細線化のため表面粗度を改善していくと被膜の密着力が低くなり、実用に供し得なかったのである。

尚、ここでLine幅とは回路一本の幅、Space幅とは隣合う回路間の間隔を示す。

一方、液晶性ポリエステルは、一般金属の熱線膨張係数に匹敵する低い線膨張係数を示し、耐熱的には260℃のハンダ浴に10秒間浸漬しても異常を生じない等の特徴を有し、この特性を生かして、接着剤により金属と接合した部品やメッキを付与した基板の用途を目的として前記表面特性を改善した表面金属処理方法が求められていたが、未だ満足のいく方法は知られていない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、この様な液晶性ポリエステルの熱的に有益な特徴を生かし、物理的・化学的性質を損なうことなしに剝離し易い表層を発生させず、基板表面に密着性の良好な金属膜を付

処理することを特徴とするサブトラクティブ法により精密細線回路形成可能な基板の製造方法を提供するものである。

ここでいうサブトラクティブ法による回路形成法とは、金属等の導電性材料よりなる基板の表面を全面的に被覆又は積層した後、基板表面に回路設計に基づく導体パターンとして必要な部分をエッチングレジストである耐酸性材料で被覆し、金属を溶解するエッチング液でエッチングレジストが被覆されていない導体パターン部以外の金属を溶解した後、エッチングレジストを薬品で剝離除去して導体パターンを露出させ回路を形成する方法である。

本発明で用いられる無機充填材とは、周期律表Ⅱ族元素及びその酸化物、硫酸塩、リン酸塩、珪酸塩、炭酸塩、又はアルミニウム、珪素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスの元素及びその酸化物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の微粉状無機充填材が好ましく、特に周期律表Ⅱ族元素の酸化物、硫酸塩、リン酸塩及び珪

与してサブトラクティブ法で精密細線回路形成が可能となる基板の製造方法について鋭意研究した結果、液晶性ポリエステルに無機充填材を含有せしめた組成物からなる成形品を真空槽内で特定温度に加熱しながら成形品のガス抜きを行うと同時に表層部の硬度をできるだけ下げた状態でスパッタリング、イオンブレーティング又は真空蒸着の何れかの方法により表面金属処理することにより、強固な密着性を持つ金属膜の形成が可能であり、サブトラクティブ法により従来よりも極めて精密な細線回路の形成が出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は

異方性溶融相を形成しうる溶融加工性ポリエステル（液晶性ポリエステル）に無機充填材を含有せしめてなる液晶性ポリエステル樹脂組成物を用いて成形してなる基板を、真空槽内で基板の表面温度が60℃以上となるよう加熱しながらスパッタリング、イオンブレーティング又は真空蒸着の何れかの方法により表面の金属被覆

酸塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上が好ましい。

周期律表Ⅱ族の元素の酸化物とは、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化亜鉛等の如き化合物であり、リン酸塩とはリン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸亜鉛、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム等の如き化合物であり、硫酸塩とは硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の化合物であり、珪酸塩とは珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイト等の化合物であり、特にリン酸塩が好適である。又、上記他にアルミニウム、珪素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスの元素及びその酸化物からなる群より選ばれた1種又は2種以上も好ましい。特に、亜鉛、アルミニウム、スズ、鉛等の金属及びその金属の酸化物が好ましい。

これらの微粉状無機充填材の配合量は液晶性

ポリエステル樹脂組成物全量に対して5~80重量%、好ましくは20~70重量%である。5重量%未満では成形品表面に不均質な流れマークが発生し、成形品表面は粘着テープを表面に貼り付け引き剥がすと容易に薄皮状の割れが生じる。一方、80重量%を超えると樹脂の流動性が低下し、表面の良好な成形品が得られず、同時に成形品の機械的強度も低下してしまい好ましくない。又、無機充填材は微粉状であるのが好ましく、その粒径は平均粒径 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が適切である。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満では分散不良により成形品表面に凝集塊が生じ易く、 $100 \mu\text{m}$ を超えると成形品の平滑性が悪くなり、サブトラクティブ法による精密回路形成のための細線化が極めて困難となり、更に良い外観が得られない。

又、無機充填材として繊維状無機物も好ましく、繊維状無機物単独で、若しくは上記微粉状無機充填材と組み合わせて使用される。

ファイバーが特に好ましい。

ただし、前記無機充填材と併用無機物との総配合量が成形品組成物中の85重量%を超えることは成形加工性及び各種の物性面から好ましくない。

本発明における表面金属被覆処理法とは、真空系を用いた乾式金属被覆法のこと、具体的には、スパッタリング、イオンプレーティング又は真空蒸着の何れかの方法により樹脂成形基板に直接金属膜を付与する方法をいう。また、本発明では特に樹脂成形品を $60^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱することを必須条件とし、加熱温度は望ましくは $150^\circ\text{C}$ 以上である。但し、成形品が軟化変形することを避けるため $270^\circ\text{C}$ 以下にとどめるのが好ましい。

好ましい温度条件は表面金属被覆処理法によっても多少異なり、スパッタリングにおいては $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、イオンプレーティングにおいては $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、真空蒸着においては $200 \sim 250^\circ\text{C}$ である。

繊維状無機物としては、ガラス繊維、ミルドガラスファイバー、炭素繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機繊維状物質が挙げられる。又、その形状としては、直径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、長さ $5 \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 、特に $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあるものが好ましい。

特に好ましく用いられる繊維状無機物はガラス繊維であり、その配合量は成形品組成物の全重量に対し、 $1 \sim 60$ 重量%の範囲であり、好ましくは $5 \sim 40$ 重量%である。特にガラス繊維を前記微粉状無機充填材に組み合わせると、予想に反し成形品の表面は一層均一化して、成形品上に導電性回路を形成するためのメッキの密着力が向上することが見出された。表面粗度と材料の機械的物性のバランスの面からガラス繊維と微粉状ガラスの中間に当たるミルドガラスフ

本発明に使用する液晶性ポリエステルは、他の材料に比べて真空槽内でのガスの発生が少ないのが特徴であり、そのままでもスパッタリング、イオンプレーティング又は真空蒸着等の方法により良好な密着性をもった金属薄膜を得るが、加熱することにより、樹脂成形品から発生するガスを取り除き、高温にすることによる樹脂表面硬度の低下を利用して、金属原子の樹脂表面への付着を一層改良できる。尚、上記表面金属処理は、槽内を $10^{-4} \sim 10^{-7}$ Torrの真空条件下に行うのが望ましい。

前記の通り、従来の回路はLine幅 $0.30\text{mm}$ 、Space幅 $0.30\text{mm}$ が限界であったが、本発明の表面金属処理法により回路幅はLine幅 $0.25\text{mm}$ 以下、Space幅 $0.25\text{mm}$ 以下の細線化が可能となり、かつ回路の密着力もあり、サブトラクティブ法による精密細線回路の形成ができるようになった。

本発明の液晶性ポリエステルとは、熔融加工性ポリエステルで、熔融状態でポリマー分子鎖が規則的な平行配列をとる性質を有している。

分子がこのようなに配列した状態をしばしば液晶状態または液晶性物質のネマチック相という。このようなポリマー分子は、一般に細長く、偏平で、分子の長軸に沿ってかなり剛性が高く、普通は同軸または平行のいずれかの関係にある複数の連鎖伸長結合を有しているようなポリマーからなる。

異方性熔融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができる。より具体的には、異方性熔融相の確認は、Leitz 偏光顕微鏡を使用し、Leitz ホットステージにのせた熔融試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。本発明のポリマーは直交偏光子の間で検査したときにたとえ熔融静止状態であっても偏光は透過し、光学的に異方性を示す。

本発明に使用するのに適した液晶性ポリマーは、一般溶剤には実質的に不溶である傾向を示し、したがって溶液加工には不向きである。しかし、既に述べたように、これらのポリマーは

体の1種又は2種以上と

b) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

c) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及びその誘導体の少なくとも1種又は2種以上とからなるポリエステル

3) 主として

a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン及びその誘導体の1種又は2種以上と

c) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上とからなるポリエステルアミド

4) 主として

a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン及びその誘導体の1種又は2種以上と

c) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸

普通の熔融加工法により容易に加工することができる。

本発明で用いられる異方性熔融相を示すポリマーは、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドが好ましく、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルも好ましい例である。

特に好ましくは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの群から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を構成成分として有する液晶性芳香族ポリエステル、液晶性芳香族ポリエステルアミドである。

より具体的には、

1) 主として芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上とからなるポリエステル

2) 主として

a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導

及びその誘導体の1種又は2種以上と

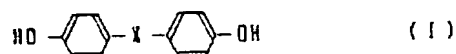
d) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及びその誘導体の少なくとも1種又は2種以上とからなるポリエステルアミド

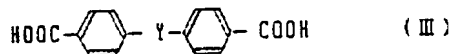
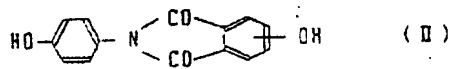
が挙げられる。

更に上記の構成成分に必要な応じ分子量調整剤を併用しても良い。

本発明の液晶性ポリエステルを構成する具体的化合物の好ましい例は、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン及び6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等のナフタレン化合物、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェニル化合物、下記一般式(I)、(II)又は

(III)で表わされる化合物：





(但し、X:アルキレン ( $C_1 \sim C_4$ )、アルキリデン、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ より選ばれる基

$Y:-(CH_2)_n-$  ( $n=1 \sim 4$ )、 $-O(CH_2)_nO-$  ( $n=1 \sim 4$ )より選ばれる基)

p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、ハイドロキノン、p-アミノフェノール及びp-フェニレンジアミン等のパラ位置換のベンゼン化合物及びそれらの核置換ベンゼン化合物(置換基は塩素、臭素、メチル、フェニル、1-フェニルエチルより選ばれる)、イソフタル酸、レゾルシン等のメタ位置換のベンゼン化合物である。

又、本発明に使用される液晶性ポリエステルは、上述の構成成分の他に同一分子鎖中に部分的に異方性溶融相を示さないポリアルキレンテ

〜50,000、好ましくは約10,000〜30,000、例えば15,000〜17,000である。かかる分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーならびにその他のポリマーの溶液形成を伴わない標準的測定法、たとえば圧縮成形フィルムについて赤外分光法により末端基を定量することにより実施できる。また、ペンタフルオロフェノール溶液にして光散乱法を用いて分子量を測定することもできる。

上記の芳香族ポリエステル及びポリエステルアミドはまた、60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%濃度で溶解したときに、少なくとも約2.0dl/g、たとえば約2.0〜10.0dl/gの対数粘度(I.V.)を一般に示す。

本発明においては、種々の特性を改良する目的で、上記特定の無機充填材(微粉状無機充填材及び繊維状無機物)に加え、更に他の各種の併用無機物を配合することができる。かかる併用無機物は機械的特性、耐熱性、寸法安定性(耐変形、そり)等の性質に優れた基板を得る

レフタレートであってもよい。この場合のアルキル基の炭素数は2乃至4である。

上述の構成成分の内、ナフタレン化合物、ビフェニル化合物、パラ位置換ベンゼン化合物より選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を必須の構成成分として含むものが更に好ましい例である。又、p-位置換ベンゼン化合物の内、p-ヒドロキシ安息香酸、メチルヒドロキノン及び1-フェニルエチルヒドロキノンには特に好ましい例である。

構成成分となるエステル形成性の官能基を有する化合物の具体例及び本発明で用いられるのに好ましい異方性溶融相を形成するポリエステル具体例については特公昭63-36633号公報に記載されている。

本発明で用いるのに好適な液晶性ポリエステルは一般に重量平均分子量が約2,000〜200,000、好ましくは約10,000〜50,000、特に好ましくは約20,000〜25,000である。一方、好適な芳香族ポリエステルアミドは一般に分子量が約5,000

ためには配合することが好ましく、これには目的に応じて粉粒状、板状の併用無機物が用いられる。

粉粒状無機物としては、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラスパール、ガラス粉、酸化鉄の如き金属の酸化物、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等が挙げられる。

又、板状無機物としては、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。

これらの併用無機物は一種又は二種以上併用することができる。

前記無機充填材と併用無機物との総配合量が成形品組成物中の85重量%を越えることは成形加工性及び各種の物性面から好ましくない。前記の無機充填材及び併用無機物の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。

更に本発明の組成物は、本発明の範囲でその意図する目的を損なわない程度に他の熱可塑性

樹脂を補助的に添加したものであってもよい。

この場合に使用する熱可塑性樹脂は特に限定されないが、例を示すと、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアセタール（ホモ又はコポリマー）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル、及びそれらの共重合体、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、フッ素樹脂等を挙げることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することができる。

更に一般の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に添加される公知の物質、即ち、可塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、表面処理剤、界面活性剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤及び流動性や難型性の改善のための滑剤、潤滑剤及び結晶化促進剤（核剤）等もその目的とする要求性能に応じ適宜使用することができる。

#### [実施例]

銅を蒸着させ、基板の表面に金属銅薄膜（膜厚3～5μm）を形成させた。蒸着後基板を冷却した上で成形平板を取り出した。

2) スパッタリング：同様にスパッタリング装置（徳田製作所製 8ES）を用い、真空槽内を $3 \times 10^{-6}$ Torrまで高真空化した後、アルゴンガスを流し、平衡圧力が $5 \times 10^{-3}$ Torrになる様に設定した上、基板温度をハロゲンランプにより所定の温度に設定した上で、基板の回転数10rpmで回転させ、金属銅ターゲットを用い、ターゲットから100mmの位置になる様に基板にセットした成形品にスパッタリングを行い、金属銅薄膜を形成させた。

3) イオンブレーティング：アーク放電型イオンブレーティング装置 AIF-850SB（神港精機株式会社）を用いて、真空槽内を $3 \times 10^{-6}$ Torrまで高真空にした後、槽内にセットされた基板上の成形品を所定の温度にセットした上へイオンブレーティングにより金属銅を薄膜形成させた。イオン化電流は100mA、蒸着速度

以下実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1～14、比較例1～6

後述の各種液晶性ポリエステル樹脂A～Fと表-1に示した充填材（重量%は対組成物全量に対する値を示す）とを押出機による熔融混練方法により混練分散させペレット化し、140℃で3時間乾燥した後、成形機により100～160℃に温調された金型を用いて50mm×70mm×3mmの平板を成形した。

成形した平板（基板）について基板温度を変え、下記各種方法により表面金属化処理を実施した。

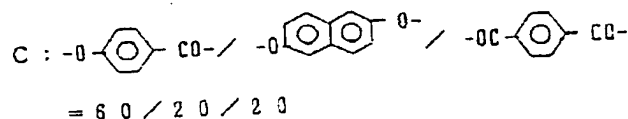
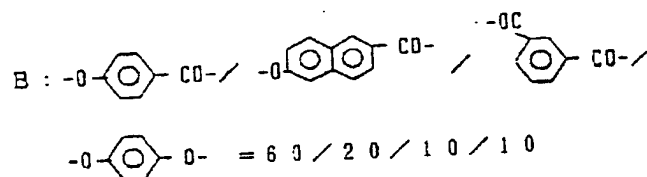
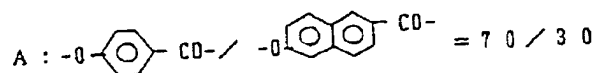
1) 真空蒸着：真空蒸着装置（日本真空技術製 EX500）の真空槽内に成形した平板をセットし、真空槽内を $4 \times 10^{-6}$ Torrまで真空化した。

真空槽内に設けた成形品加熱用ハロゲンランプを用い、成形品の表面温度が所定の温度になる様セットし、電子ビーム法により金属

は0.5μm/分のスピードで実施した。

表面金属処理された成形平板はそのままでピーリング強さを測定できないため、処理後直ちに電気銅メッキを実施し、膜厚30～40μmに形成させた後、5mm幅の帯状になる様にナイフでカットし、ピーリング強さをパネばかりにより測定した。引き剥がし速度は50mm/minとした。結果を表-1に示す。

尚、実施例で使用した液晶性ポリエステルA～Fは下記構成単位を有するものである。





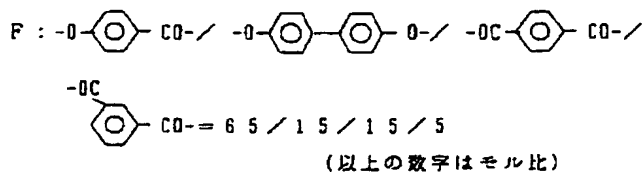
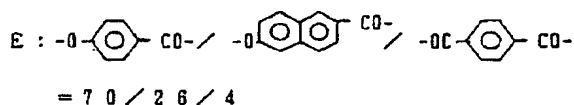
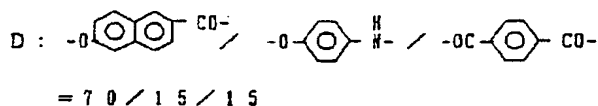


表 1

| 実施例<br>及び<br>比較例 | 材 料    |                        |                 | 表面金属処理方法・基板温度 (℃) |         |                | 金属被膜密着強さ<br>(ピーリング強さ)<br>kg/cm |
|------------------|--------|------------------------|-----------------|-------------------|---------|----------------|--------------------------------|
|                  | ポリマー   | フィラー (1)               | フィラー (2)        | 真空蒸着              | スパッタリング | イオン<br>プレーティング |                                |
| 比較例 1            | A (50) | ミルドファイバー (50)          | —               | 30                | —       | —              | 0.10                           |
| 比較例 2            | A (50) | " (15)                 | ピロリン酸カルシウム (35) | 30                | —       | —              | 0.15                           |
| 比較例 3            | A (50) | " (50)                 | —               | 50                | —       | —              | 0.20                           |
| 比較例 4            | A (50) | " (15)                 | ピロリン酸カルシウム (35) | 50                | —       | —              | 0.25                           |
| 実施例 1            | A (50) | " (50)                 | —               | 200               | —       | —              | 1.00                           |
| 実施例 2            | A (50) | " (15)                 | ピロリン酸カルシウム (35) | 200               | —       | —              | 1.10                           |
| 実施例 3            | A (50) | " (15)                 | " (35)          | 250               | —       | —              | 1.20                           |
| 実施例 4            | A (40) | ガラスファイバー (30)          | ウオラストナイト (30)   | 200               | —       | —              | 1.05                           |
| 実施例 5            | A (70) | チタン酸カリウム<br>ウィスカー (30) | —               | 200               | —       | —              | 1.10                           |
| 実施例 6            | A (40) | 硫酸カルシウム<br>ウィスカー (30)  | 酸化亜鉛 (30)       | 200               | —       | —              | 1.10                           |
| 実施例 7            | A (80) | マイカ (20)               | —               | 200               | —       | —              | 1.00                           |
| 比較例 5            | A (50) | ミルドファイバー (50)          | —               | —                 | 40      | —              | 0.25                           |
| 実施例 8            | A (50) | " (50)                 | —               | —                 | 200     | —              | 1.05                           |
| 比較例 6            | A (50) | " (50)                 | —               | —                 | —       | 40             | 0.30                           |
| 実施例 9            | A (50) | " (50)                 | —               | —                 | —       | 200            | 1.20                           |
| 実施例 10           | B (50) | " (50)                 | —               | 200               | —       | —              | 1.05                           |
| 実施例 11           | C (50) | " (50)                 | —               | 200               | —       | —              | 1.10                           |
| 実施例 12           | D (50) | " (50)                 | —               | 200               | —       | —              | 1.10                           |
| 実施例 13           | E (50) | " (50)                 | —               | 200               | —       | —              | 1.05                           |
| 実施例 14           | F (50) | " (50)                 | —               | 200               | —       | —              | 1.15                           |

## 〔発明の効果〕

以上述べた様に、本発明の液晶性ポリエステル樹脂成形品の表面金属処理法によれば、当該樹脂の表層剝離を容易に起こさず、均一で緻密な表面構造を持ち、表面金属膜の密着力を強め、これまでの熱可塑性樹脂では困難であった金属との熱膨張係数の差による高温剝離を生じることなく、サブトラクティブ法によって精密で細線化した回路形成（回路幅をLine幅0.25mm以下、Space幅0.25mm以下）が可能となり、ハンダ浸漬（処理時間約10秒）も可能となり、外装部品はもとより、プリント配線基板を対象とした用途への展開が可能となった。

出願人代理人 古 谷 馨